

FLUORO RUBBER COMPOSITION AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2002188003

Publication date: 2002-07-05

Inventor: OSAWA YASUHISA; FUKUDA KENICHI

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- **international:** C08L71/00; C08K3/00; C08K3/36; C08K5/14;
C08K9/06; C08L71/02; C08L83/05; C08L71/00;
C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L83/00; (IPC1-7):
C08L71/00; C08K3/00; C08K3/36; C08K5/14; C08K9/06;
C08L71/02; C08L83/05

- **european:**

Application number: JP20000388164 20001221

Priority number(s): JP20000388164 20001221

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002188003

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluoro rubber composition capable of giving a cured article suitable for automatic loading represented by mechanization or robotization due to its excellent surface lubrication, excellent in conventional properties such as cold resistance, chemical resistance, oil resistance and the like and excellent in mechanical properties of rubber. **SOLUTION:** This fluoro rubber composition comprises (A) 100 pts.wt. of a liquid perfluoro compound containing at least two alkenyl groups in the molecule and a divalent perfluoroalkylene or a divalent perfluoro ether structure in the main chain, (B) 1-100 pts.wt. of a reinforcing filler, (C) a precured base obtained by precuring a compound (C) having at least two hydrosilyl groups in the molecule capable of carrying out an addition reaction and the component (A) in a molar ratio of the hydrosilyl group of the component (C) to the alkenyl group of the component (A)=0.1-0.99 in the presence of an addition reaction catalyst, (D) 1-30 pts.wt. based on the 100 pts.wt. of the component (A), of a fluorine-containing oil insoluble in the polymer of the component (A) and (E) an effective amount of a crosslinking agent to the component (A).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-188003

(P2002-188003A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 L 71/00
C 08 K 3/00
3/36
5/14
9/06

識別記号

F I

C 08 L 71/00
C 08 K 3/00
3/36
5/14
9/06

テマコート(参考)

B 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-388164(P2000-388164)

(22)出願日

平成12年12月21日(2000.12.21)

(71)出願人 000002060

・信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 大澤 康久

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 福田 健一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素ゴム組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のバーフルオロアルキレン又は2価のバーフルオロポリエーテル構造を有する液状バーフルオロ化合物

100重量部

(B) 補強性フィラー

1~100重量部

(C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物 (C) 成分のヒドロシリル基/

(A) 成分のアルケニル基 (モル比) = 0.1~0.9
9となる量を付加反応触媒の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース

(D) (A) 成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記(A)成分100重量部に対し1~30重量部

(E) 上記(A)成分の架橋剤

架橋有効量を含有することを特徴とするフッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明のフッ素ゴム組成物は、表面潤滑性に

優れるために機械化、ロボット化を代表とする成型品の自動装着に適しており、かつ、その硬化物は従来の特性である耐寒性、耐薬品性、耐油性などにも優れ、機械的なゴム特性も良好である。

〔特許請求の範囲〕

【請求項1】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ

主鎖中に2価のバーフルオロアルキレン又は2価のバーフルオロポリエーテル構造を有する液状バーフルオロ化合物 100重量部

(B) 補強性フィラー 1~100重量部

(C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物 (C) 成分のヒドロ

シリル基／(A) 成分のアルケニル基(モル比)=0.1~0.99となる量
を付加反応触媒の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース

(D) (A) 成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記(A) 成分100重量部に対し1~30重量部

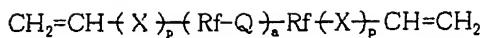
(E) 上記(A) 成分の架橋剤 架橋有効量

を含有することを特徴とするフッ素ゴム組成物。 載の組成物。

【請求項2】 前記(A) 成分中のバーフルオロ化合物 【化1】

が下記一般式(1)で示される化合物である請求項1記

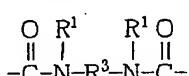
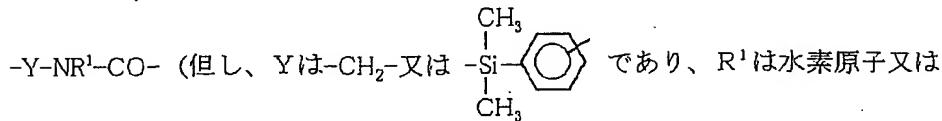
3



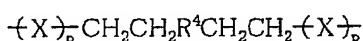
4

… (1)

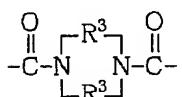
[式中、Xは独立に-CH₂-、-CH₂O-、-CH₂OCH₂-、-Y-NR¹SO₂-又は



… (2)

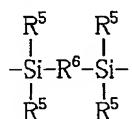


… (3)

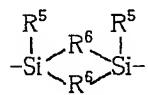


… (4)

[式中、X、p、R¹は上記と同様の意味を示し、R³は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R⁴は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)



… (5)



… (6)

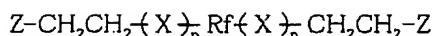
(R⁵は置換又は非置換の1価炭化水素基、R⁶は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)
で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

【請求項3】前記(C)成分の分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が下記一般式(7)又は(8)で示される化

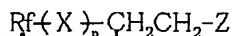
合物である請求項1又は2記載の組成物。
【化2】

5



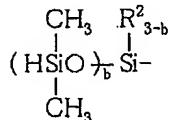
6

… (7)



… (8)

[式中、X, p, Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)]



… (9)

(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は

1, 2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

で示される基を示す。]

【請求項4】 前記(B)成分の補強性フィラーがヒュームドシリカ又は分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたヒュームドシリカである請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 前記(D)成分の(A)成分のポリマー*



(但し、n, mは整数である。)

【請求項6】 更に、カーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる1種又は2種以上を併用した耐熱性向上剤を配合した請求項1乃至5のいずれか1項記載の組成物。

【請求項7】 上記(A)～(C)成分を混合、反応させた後に(D), (E)成分を添加混合することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のフッ素ゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、保存中にブリードアウトすることなく、架橋後にブリードアウトして表面潤滑性に優れた硬化物となり、かつ成型作業性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度が良好な硬化物を与えるフッ素ゴム組成物及びその製造方法に関するものである。

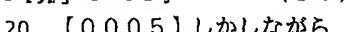
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度などに優れたエラストマーなので自動車及び機械産業を中心に広い分野で工業的に使用されている。

【0003】 しかしながらその耐薬品性は不十分であり、ケトン系、低級アルコール系、カルボニル系、有機酸系などの極性溶剤には容易に膨潤してしまい、アミンを含む薬品には劣化してゴム強度や伸びが極端に低下してしまうという欠点を有している。

【0004】 そこで、それらの欠点を改善するためにバーフルオロ化合物と含フッ素オルガノヒドロポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物が提案されている。

*に溶解しないフッ素含有オイルの粘度が50～500,000cStであり、その分子構造が下記一般式(10)で示されるものである請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。



20 **【0005】** しかしながら、これら組成物はバーフルオロ化合物が低重合度の液状であることから液状の組成物となるため、FIPG工法やLIMS成型などには適しているものの、従来よりゴム成型で用いられている圧縮成型では作業性が劣ってしまう。

【0006】 特に成型作業性、エアーの巻き込みによる不良の多発などにより従来のゴム用2枚金型が使用できないことが多く、専用のLIMS金型を新たに作成しなければ安定した生産は困難である。

30 **【0007】** しかし、LIMS金型は、一般的に従来のゴム用2枚金型に比べて高価であり、LIMS成型機への取り付けに手間取ったり、金型取り付け後の機械の調整に時間がかかるなどの問題点があり、多品種少量生産には向きである。

【0008】 このような背景からゴム用ロール作業が可能で圧縮成型用ゴム金型による成型が可能なタイプのゴム組成物（以下、ミラブルタイプ組成物と呼ぶ）をバーフルオロ化合物と含フッ素オルガノヒドロポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物により製造する方法が望まれている。

40 **【0009】** 一方で、近年は大量生産において組み立て工程を機械化、ロボット化することが一般的となり、ゴム加工品も人間が装着するより機械によって組み込まれることが増えてきた。この場合、ゴム表面の粘着性が機械化を阻害するが多く、表面粘着性の除去や潤滑性の付与が求められている。

【0010】 フッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、アミン系の化合物に対して反応性があるために成型品表面へキサメチレンジアミンなどを塗布することによって、容易に表面粘着性を除去し、表面の滑り性を向上させることができると可能であるが、上記の含フッ素硬化性組成物はその

薬品安定性のために表面改質が困難であるという欠点を有している。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度が良好な硬化物を与える上、ゴム用ロール作業が可能で圧縮成型用ゴム金型による成型が可能であり、かつ表面潤滑性の優れた硬化物を与えるフッ素ゴム組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記問題を解決するため鋭意検討を行った結果、(A) 下記に示す液状バーフルオロ化合物、(B) 補強性フィラー、(C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物を付加反応触媒の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース、

* (D) (A) 成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル、(E) 上記(A) 成分の架橋剤を含有してなるフッ素ゴム組成物が、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度が良好な硬化物を与える上、ゴム用ロール作業が可能で、圧縮成型用ゴム金型による成型が可能であり、かつ保存中にブリードアウトすることなく、架橋後にブリードアウトして表面潤滑性に優れた硬化物となることを見出した。

【0013】即ち、含フッ素硬化性組成物に下記に示すフッ素含有オイルを添加することにより、硬化後に該フッ素含有オイルが硬化物表面にブリードアウトすることによって、ゴム表面の粘着性を除去し、潤滑性が付与された硬化物となることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0014】従って、本発明は、

- (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のバーフルオロアルキレン又は2価のバーフルオロポリエーテル構造を有する液状バーフルオロ化合物 100重量部
- (B) 補強性フィラー 1~100重量部
- (C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物 (C) 成分のヒドロ

シリル基／(A) 成分のアルケニル基(モル比)=0.1~0.99となる量
を付加反応触媒の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース

(D) (A) 成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記(A) 成分100重量部に対し1~30重量部

(E) 上記(A) 成分の架橋剤 架橋有効量

を含有することを特徴とするフッ素ゴム組成物、及び上記(A)~(C) 成分を混合、反応させた後に(D)、
(E) 成分を添加混合する工程で得られるフッ素ゴム組成物の製造方法を提供する。

【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のフッ素ゴム組成物の(A) 成分は、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価バーフルオロアルキレン又は2価バーフルオロポリエーテル構造を有する液状バーフルオロ化合物である。

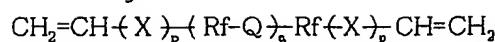
【0016】ここで、上記(A) 成分のバーフルオロ化

合物は、樹脂又はゴムのような高分子量重合体に合成することが技術的に困難である化合物で、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価バーフルオロアルキレン又は2価バーフルオロポリエーテル構造を有し、好ましくは25°Cにおける粘度が25~1,000,000 cSt である直鎖状バーフルオロ化合物であり、このバーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0017】

【化3】

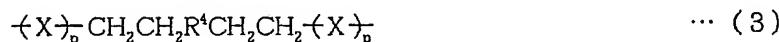
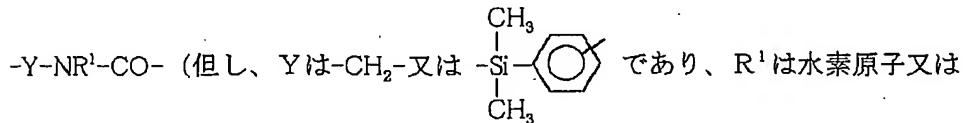
9



10

… (1)

[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_2-$ 又は



[式中、X、p、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)



(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)
で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

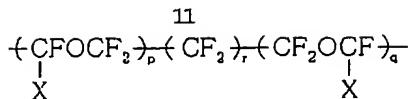
【0018】ここで、Rfは、2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基であり、特に2価パーフルオロアルキレン基としては $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$

(但し、 $n=1 \sim 10$ 、好ましくは2~6である。)で

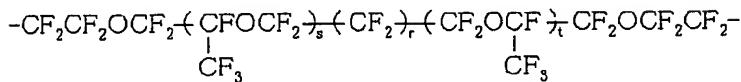
示されるものが好ましく、2価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

【0019】

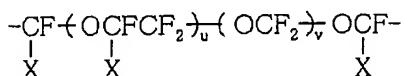
【化4】



(XはF又はCF₃基、p, q, rはそれぞれp≥1, q≥1, 2≤p+q≤200、特に2≤p+q≤110, 0≤r≤6の整数)



(r, s, tはそれぞれ0≤r≤6, s≥0, t≥0, 0≤s+t≤200、特に2≤s+t≤110の整数)

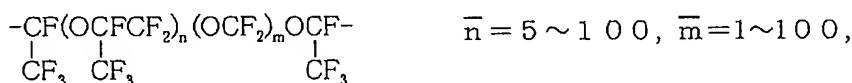
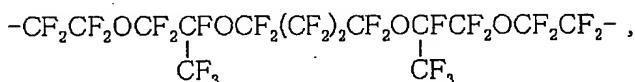
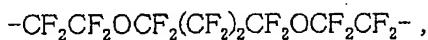
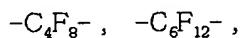


(XはF又はCF₃基、u, vはそれぞれ1≤u≤100, 1≤v≤50の整数)

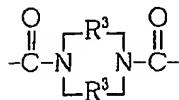
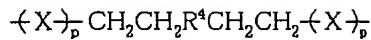
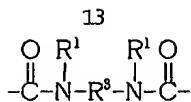


(wは1≤w≤100の整数)

Rfとして具体的には、下記のものが例示される。



【0020】次に、Qは下記一般式(2), (3)又は(4)で示される基である。 【化5】

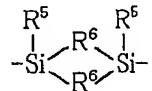
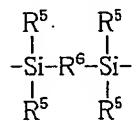


… (3)

… (4)

【0021】ここで、R¹は水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、置換又は非置換の1価炭化水素基としては炭素数1～12のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、プロモエチル基、クロロブロピル基、トリフルオロブロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

*



(式中、R¹は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R⁶は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基である。)

【0025】ここで、R¹の式(5)、(6)で示される基において、R¹の1価炭化水素基としては、R¹で説明した置換又は非置換の1価炭化水素基と同様のものが挙げられる。また、R⁶の例として、置換又は非置換の2価炭化水素基が挙げられるが、これは炭素数1～20、特に1～10の2価炭化水素基が好適であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基等を挙げることができる。なお、式(4)において、2個のR³は互いに同一でも異なっていてもよい。

10* 【0022】R¹は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、これは炭素数1～10、特に2～6のものが好適である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基等を挙げができる。

20 【0023】R¹は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基、あるいは下記一般式(5)又は(6)で示される基である。

【0024】

【化6】

… (5)

… (6)

の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の組合せなどが例示される。

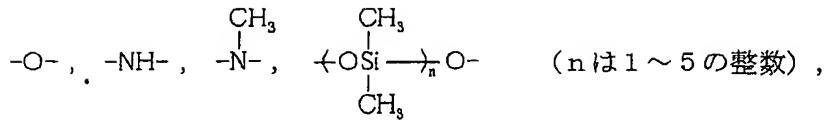
【0026】また、R⁶の他の例として酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む2価の基が挙げられる。

40 【0027】この場合、酸素原子は-O-、硫黄原子は-S-、窒素原子は-NR-（Rは水素原子又は炭素数1～8、特に1～6のアルキル基又はアリール基である）などとして介在させることができ、またケイ素原子はオルガノシリコンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在させることもでき、具体的には下記の基を例示することができる。

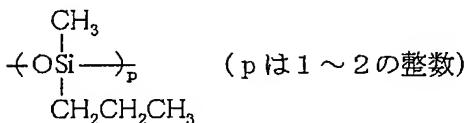
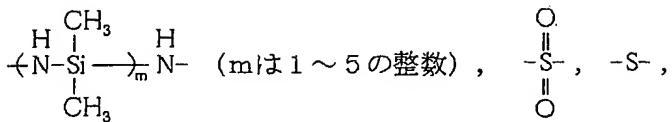
【0028】

【化7】

15



16

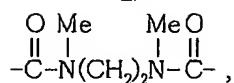


【0029】一方、R⁴の結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基としては、上記R⁴で説明した置換又は非置換の2価炭化水素基及びこれに上記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子介在基を介在させたものが示される。

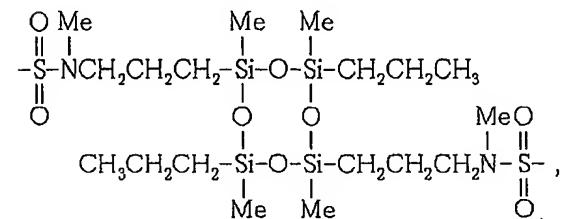
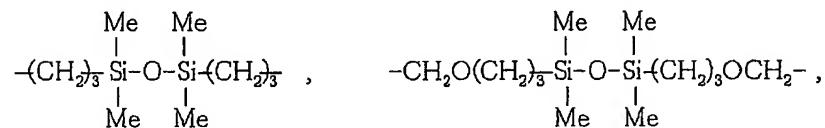
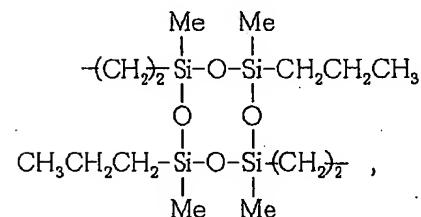
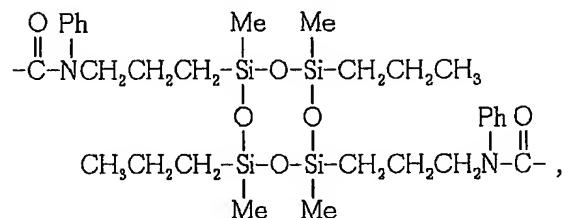
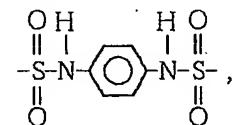
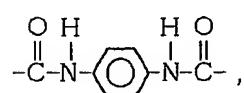
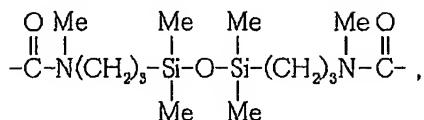
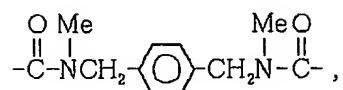
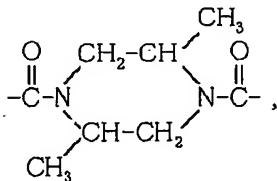
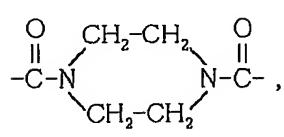
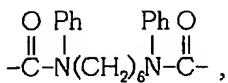
【0030】上記式(2)、(3)、(4)により示される式(1)中のQとしては、具体的に下記の基が例示される。なお、以下の一般式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

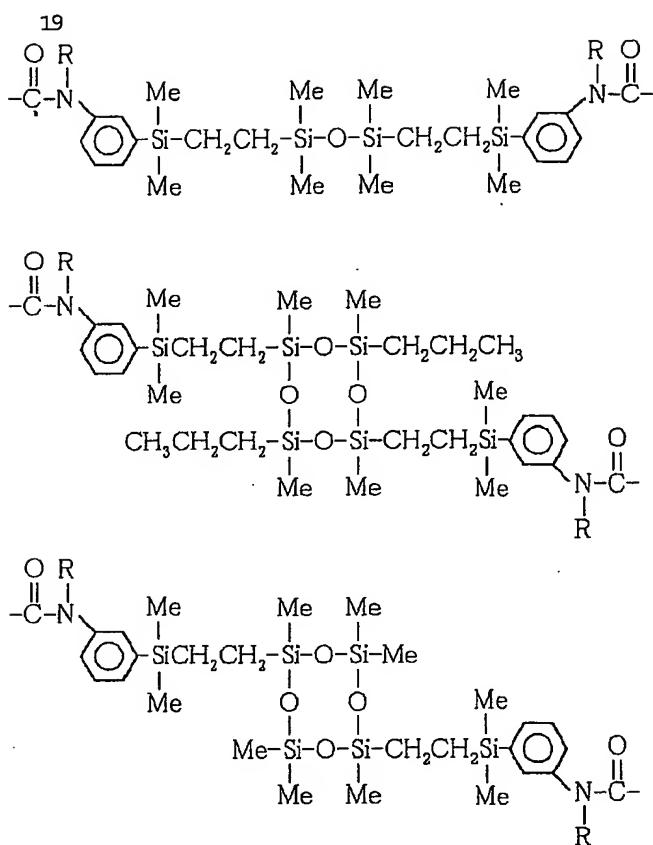
【0031】
20 【化8】

17



18





(Rは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0033】なお、上記式(1)において、aは0以上
の整数であり、従って、式(1)の含フッ素化合物は1
分子中に2価バーフルオロアルキレン基又は2価バーフ

*は好ましくは0~10、特に0~6の整数である。

【0034】次に、Xは、下記に挙げられるものであ
る。

ルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、a*30 【化10】

$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$

(但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は

水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である。なお、R¹は上記した通り
であるが、好ましくはメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

【0035】また、pは0又は1であり、式(1)のバ
ーフルオロ化合物は両末端にビニル基、アリル基等を有
するものである。

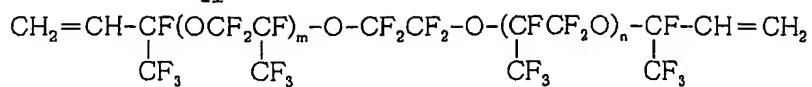
【0036】上記式(1)で表されるバーフルオロ化合

物の具体例としては、例えば下記式で表される直鎖状フ
ルオロポリエーテル化合物等が挙げられる。

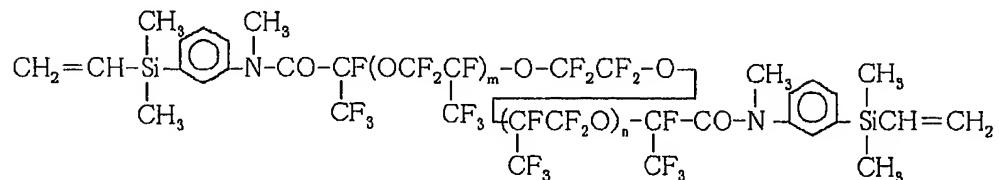
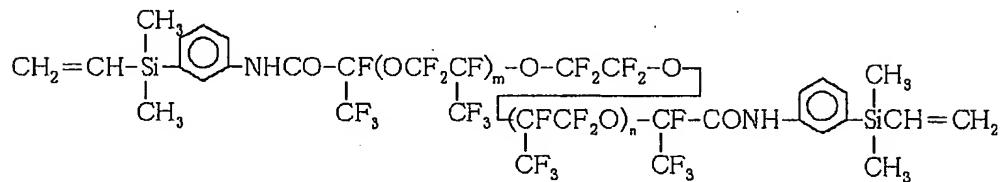
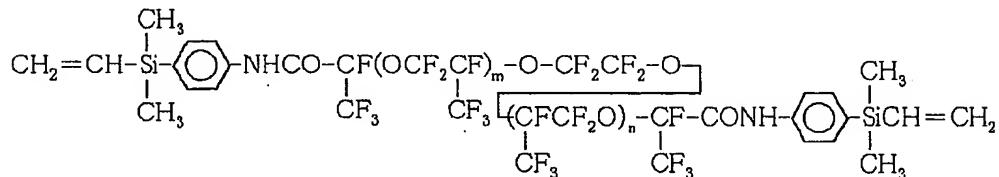
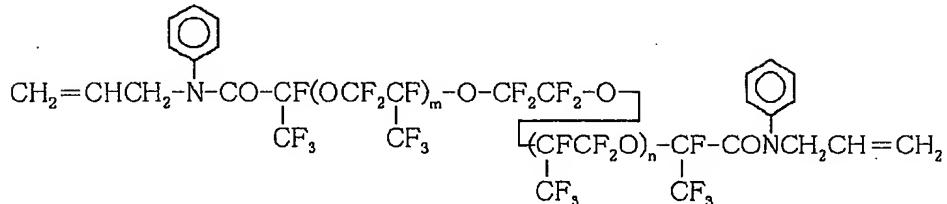
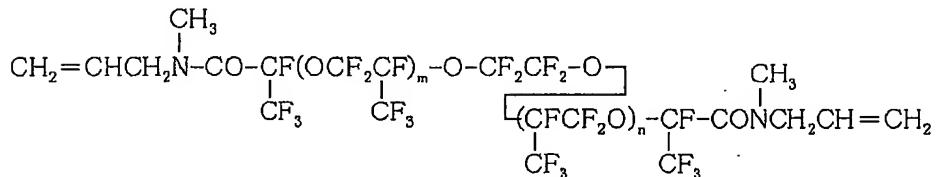
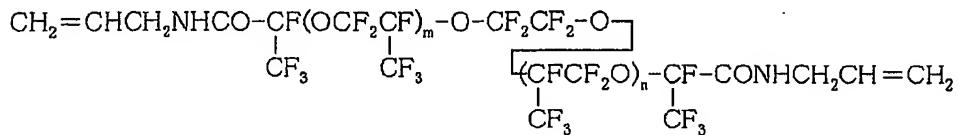
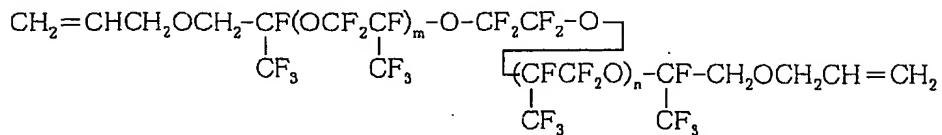
【0037】

【化11】

21



22



(但し、式中、 m 、 n は0以上の整数であり、好ましくは25°Cにおける粘度を25~1,000,000 cS tとする値である。)

【0038】上記(A)成分の直鎖状バーフルオロ化合物は、25°Cでの粘度が25~1,000,000 cS tの範囲にあることが好ましく、特に100~60,000 cS tであることが好ましい。粘度がこの範囲外であるときは満足する特性を有するゴム硬化物を形成する

ことが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を生じるおそれがある。

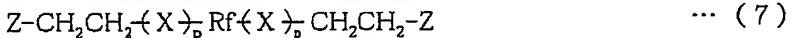
【0039】本発明のフッ素ゴム組成物の(B)成分は補強性フィラーである。この補強性フィラーは、ロール作業性、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性等を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、ガス透過率50を下げるなどの目的で添加されるが、主としてミラブル

タイプの組成物にするため、ロール作業性と機械的強度を向上させる目的で配合される。

〔0040〕補強性フィラーとしては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、珪藻土、石英粉末、ガラス繊維、カーボンや、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩などを挙げることができ、これらは各種表面処理剤で処理したものであってもよい。これらのうちでは、機械的強度の点からヒュームドシリカが好ましく、特に分散性を向上させるためにシラン系等の分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたものが好ましい。

【0041】補強性フィラーの配合量は、(A)成分100部(重量部、以下同様)に対して1~100部である。1部未満ではフィラーの補強性が低下すると共に、ロール作業性が低下し、100部を超えるとゴムの柔軟性が失われたり、ロールに巻き付かなくなるなどの不都合が生じる。

【0042】なお、(B)成分の補強性フィラー配合時*

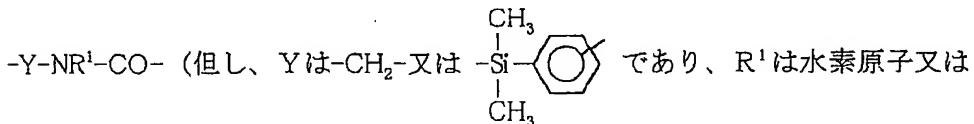


[式中、 X 、 p 、 R_f は上記と同様の意味を示す。 Z は下記一般式(9)]



(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は1, 2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)
で示される基を示す。)

ここで、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_3-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、R_fは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

[0045] R_f , X 及び p については上述した通りであるが、式(7), (8)における R_f , X 及び p と式(1)における R_f , X 及び p とは互いに同一であっても墨なっていてもよい。

※ [0046] また、乙は、下記一般式(9)で示される
基である。

〔化13〕

三



【0047】ここで、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²の置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1～8のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、プロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

【0048】また、bは、式(7)の化合物の場合は1, 2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。

【0049】(C)成分の配合量は、(A)成分と(C)成分との割合が、(C)成分中のヒドロシリル基量/(A)成分中のアルケニル基量がモル比で0.1～0.99、好ましくは0.3～0.8となる範囲である。この比が0.1未満であると組成物が多少増粘する程度であり、流動性が残るため、ゴム用2本ロールで分出し作業を行うことが困難な液状ゴムになってしまい、0.99を超えるとゴムの硬化物になり、フィラーの添加が困難になったり、ロールに巻き付かないなどの不具合が生じる。

【0050】本発明においては、上記(A)、(B)、(C)成分を付加反応触媒の存在下でプレキュアし、プレキュアベースを得て、これを配合成分とする。

【0051】ここで、付加反応触媒としては、白金族金属化合物が望ましい。白金族金属化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0052】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金/シリカ又は*



(但し、n, mは整数である。)

【0060】更に、本発明のフッ素含有オイルは、上記条件に加えて粘度も重要である。添加オイルの粘度が低い場合は硬化前の組成物の状態でもブリードアウトしてしまい、組成物の保存性が問題となり、高粘度の場合はオイルの表面への移動速度が遅くなってしまう。本発明においては、プレス成型時の加熱及び成型後のポストキュアによりブリードアウトすることが望ましく、その粘度範囲は50～500,000 cSt、更に好ましくは100～50,000 cStであることが望ましい。

【0061】また、その添加量は、(A)成分のポリマ

*アルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えばRhCl(PPh₃)₃, RhCl(CO)(PPh₃)₂, RhCl(C₆H₅)₂, Ru₂(CO)₁₂, IrCl(CO)(PPh₃)₂, Pd(PPh₃)₄等を例示することができる。

【0053】これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができると、経済的見地又は良好な硬化物を得るために(A), (C)成分の全量に対して0.1～1.0 ppm(白金族金属換算)、より好ましくは0.1～500 ppm(同上)程度の範囲とするのがよい。

【0054】上記プレキュアのための付加反応の条件は適宜選定でき、反応は室温で行ってもよいが、反応を速めるには100～200°Cに加熱して10秒～60分行うことができる。

【0055】(D)成分のフッ素含有オイルは、本発明の重要な添加剤であり、この種類と添加量により組成物の安定性や潤滑性が大きく変化するものである。

【0056】このフッ素含有オイルは、(A)成分の液体ポリマーに溶解するものであってはならない。(A)成分のポリマーに溶解するものであると組成物中で安定に分散してしまいブリードアウトとすることなく、可塑剤として作用してしまうためにゴム硬度が低下して表面粘着性が増加してしまうので、本来の目的である表面潤滑性付与剤として作用しなくなる。

【0057】また、分子中にフッ素含有基を有することも必要である。フッ素含有基がない場合は、ポリマーとの親和性がないために組成物に練り込まれた場合に表面へ移動してブリードアウトすることがなくなる。

【0058】よって、本発明のフッ素含有オイルの必要条件は(A)成分のポリマーとある程度の親和性と非相溶性を兼ね備えたものでなければならない。

【0059】具体的な好ましい化学構造としては、下記一般式(10)で表されるものが挙げられる。

40 一に対して1～30部であり、1部未満であると表面潤滑の効果が少なくなり、30部を超えると機械的強度が低下してしまう。更に好ましくは3～20部である。

【0062】本発明の(E)成分は架橋剤であり、これは、本発明組成物乃至(A)成分を完全硬化させるものである。架橋剤としては、(E-1)ヒドロシリル基を分子中に含む付加反応可能な架橋剤、又は、(E-2)バーオキサイド架橋剤が用いられる。

【0063】この場合、(E-1)成分の架橋剤としては、分子中にヒドロシリル基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキ

サンを挙げることができ、このオルガノハイドロジエンポリシロキサンとしては、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に通常用いられるオルガノハイドロジエンポリシロキサンを使用することができるが、特に上記（C）成分と同様のものを使用することができる。

【0064】この（E-1）成分の添加量は、上記（A）成分中の残存アルケニル基と反応し、（A）成分を硬化するに十分な量である。この場合、この架橋剤は、保存安定性の点から従来のミラブルゴム組成物と同様にゴム成型直前に添加することが望ましいが、その添加量は、（A）成分をブレキュアする際に用いた（C）成分の架橋材料を考慮して決定することがゴム物性を安定化する上で重要であり、

（（C）成分中のヒドロシリル基量+（E）成分のヒドロシリル基量）/（A）成分中のアルケニル基量が0.5~5、特に0.8~2の範囲であることが好ましい。

【0065】また、上記（E-1）成分には、必要に応じ、白金族金属化合物等の付加反応触媒を配合することができるが、上記（C）成分の添加に使用した付加反応触媒が（A）成分中に残存している場合は、必ずしも添加しなくてもよい。なお、添加量は触媒量であり、上記と同様でよい。

【0066】一方、（E-2）成分のバーオキサイド架橋剤としては、例えば、ジベンゾイルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシアセテート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルバーオキシヘキサンなどが挙げられるが、保存安定性やスコーチ防止の点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルバーオキシヘキサンが好ましい。

【0067】上記バーオキサイド架橋剤の添加量は、（A）成分を硬化させるに十分な量であればよいが、（A）成分100部に対して0.1~5部、特に0.5~3部が好ましい。0.1部に満たないと架橋が不十分になったり架橋が遅くなる場合があり、5部を超えると物性に悪影響を与える場合がある。

【0068】本発明組成物は、上記成分を含有するだけで十分安定であるが、更にカーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物などの耐熱性向上剤を添加してもよい。これら耐熱性向上剤は、熱時に発生するラジカルやフッ化水素などの酸性物質を吸収もしくは中和する作用により耐熱性を向上させるものと考えられる。

【0069】上記耐熱性向上剤は粉末であるが、（B）成分の補強性フィラーと異なり、機械的強度を向上する目的で添加するものではなく、熱時に発生するラジカルや酸性物質を吸着又は中和するものであるから、表面処理を行うと表面活性が失われて効果が低下してしまう。従って、表面処理を行ったり、表面処理剤と一緒に添加す

ることは好ましくない。

【0070】カーボンブラックとしては、ランプブラック、各種ファーネスブラック及びアセチレンブラックなどが挙げられるが、不純物の含有による架橋特性及びゴム物性の低下の心配のないアセチレンブラックが好ましい。

【0071】金属酸化物としては、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化銅、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化カドミウム、酸化コバルト、酸化セリウム等が挙げられるが、ゴムへの練り込みやすさやコンパウンド内の安定性を考慮すると、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化セリウムが好ましく使用できる。

【0072】金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウムなどが挙げられるが、水酸化物の安定性や取扱い上の安全性を考慮すると、水酸化カルシウムが好ましく使用できる。

【0073】また、これら耐熱性向上剤は、単独に添加しても十分な耐熱性の向上となるが、2成分以上を併用することで、その効果は極めて向上する。

【0074】耐熱性向上剤の配合量は、1成分を単独使用する場合であっても2成分以上を併用する場合であっても、（A）成分100部に対して0.01~10部が好適であり、0.01部未満であると、耐熱性向上剤としての効果が少なくなるおそれがあり、10部を超えると、ヒュームドシリカのような補強性がないので、ゴムの機械的強度を維持するのが難しくなる場合がある。更に好ましくは0.1~5部であり、これによって機械的強度と耐熱性を兼ね備えたフッ素ゴム組成物とすることができます。

【0075】本発明の組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤として具体的には、この組成物の硬化速度を制御する目的で加える $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$ 単位（式中、Rは水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。）を含むポリシロキサン（特公昭48-10947号公報参照）及びアセチレン化合物（米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照）、更に、重金属のイオン性化合物（米国特許第3532649号参照）等を例示することができる。

【0076】本発明のフッ素ゴム組成物の製造工程は、（A）～（C）成分を混合し、ブレキュアする第一工程、（D）成分のオイルブリード剤を配合する第二工程、（E）成分の架橋剤、触媒及び架橋助剤などを配合する第三工程からなる。

【0077】この第一工程の（A）～（C）成分を混合する装置としては、一般的なゴムの配合に用いられるゴム用ニーダー、加圧ニーダー、バンパリーミキサー等を

用いればよく、これらの配合の際は常温であっても何ら問題ないが、剪断熱を安定にするなどの目的によりポリマーが分解しない温度範囲で加熱してもよく、その条件は100～300°Cで10分～8時間程度が望ましい。

【0078】この第一工程では、バーフルオロ化合物の一部の反応基をヒドロシリル基を用いて架橋させることにより分子量を増大させることが重要であり（プレキュアと呼ぶ）、この工程により液状もしくはペースト状の組成物をゴム用2本ロールによる配合が可能なミラブルタイプの組成物にするものであり、この工程で分子量を増大させないとゴムロールによる配合や分出しが困難な組成物になってしまう。

【0079】次に、第二工程は、(D)成分のオイルブリード剤を配合する工程であり、オイルを均一に分散させるためには、上述した第一工程と最終次工程の架橋剤等を配合する工程との間に配合することが好ましく、第一工程で使用するニーダーなどの混練り装置で添加しても最終工程使用のゴム用2本ロールなどの混練り装置による配合であってもよい。

【0080】また、このときの温度及び混練り時間は、特に注意する必要はなく、オイルが十分に分散する各混練り装置の適正条件であればよい。

【0081】最後に第三工程は、(E)成分の架橋剤、触媒及び架橋助剤などを配合する工程であり、この工程で使用する混練り装置としては、ニーダー、加圧ニーダー、バンパリーミキサーなどは混合発熱により架橋が進行するスコーチ現象の危険があり好ましくなく、分出しお作業も行うことができるゴム用2本ロールが望ましく、練り作業時の発熱による架橋の進行を抑えるために冷却

設備を有するものがよい。その混練り条件は、ロール表面温度を20°C以下に維持しつつ、添加剤が十分に分散するまでロール混練作業を行う。

【0082】また、本発明のフッ素ゴム組成物の硬化条件としては、100～200°Cで10秒～60分、好ましくは120～170°Cで1～30分である。

【0083】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、表面潤滑性に優れるために機械化、ロボット化を代表とする成型品の自動装着に適しており、かつ、その硬化物は従来の特性である耐寒性、耐薬品性、耐油性などにも優れ、機械的なゴム特性も良好である。

【0084】また、添加した含フッ素オイルはプレス成型時にも僅かにブリードするために金型離型性も向上するので成型作業の効率化にも寄与する。

【0085】従って、自動車、航空機、宇宙、電気、電子、機械、化学プラント、半導体などに用いられるバッキンやガスケットなどのシール材料、ダイヤフラム材料、バルブ材料などの弾性が必要な部品として幅広く利用可能なのでその工業的な利用範囲は極めて広い。

【0086】

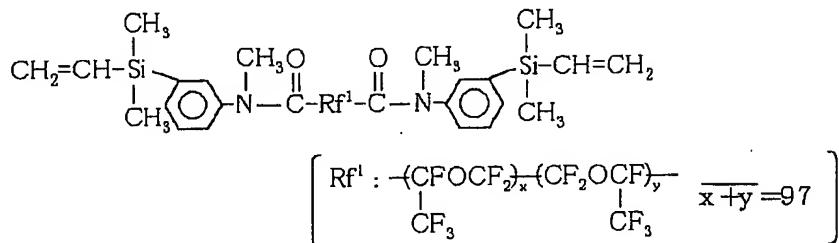
【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で部は重量部を示し、粘度は25°Cの値である。また、下記例で使用した物質、各配合方法及び評価方法は下記の通りである。

【0087】

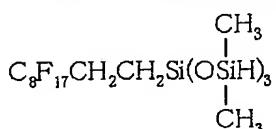
【化14】

31
ポリマー (バーフルオロ化合物)

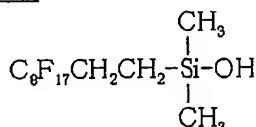
粘度4,400cSt, 平均分子量16,500, ビニル基量0.013モル／100g



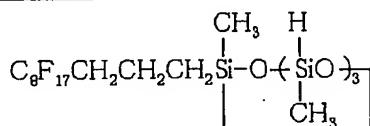
プレキューー剤 (付加反応架橋剤)



表面処理剤



付加反応架橋剤



【0088】付加反応触媒

PL50T, 信越化学工業社製商品名 白金化合物触媒
補強性フィラー

R976, 日本エロジル社製商品名 ケイ素系表面処理剤で処理されたヒュームドシリカ

反応制御剤

エチニルシクロヘキサノール, 50%トルエン溶液

カーボンブラック

デンカブラック, 電気化学工業社製商品名 アセチレンブラック

オイル1

FONBLIN Z60、AUSIMONT社商品名
バーフルオロポリエーテルオイル

オイル2

FONBLIN YPL1500、AUSIMONT社商品名
バーフルオロポリエーテルオイル

オイル3

FONBLIN Y45、AUSIMONT社商品名
バーフルオロポリエーテルオイル

オイル4

デムナムS65、ダイキン社商品名
バーフルオロポリエーテルオイル

オイル5

KF96、信越化学工業社商品名 ジメチルシリコーンオイル

ベース組成物の配合

5リットル試験用加压ニーダー中の温度を170°Cに上昇させ、ポリマー、プレキューー剤架橋剤及び触媒、フィラー、表面処理剤、耐熱性向上剤を表1に示すような配合にて添加した。

【0089】フィラーの添加終了後、同様の温度にて1時間混練りを続けてベース組成物を得た。

オイル添加剤配合

上記ベース組成物をニーダーから取り出し、ゴム用2本ロールに巻き付け、各種オイルをポリマー100部に対して表2及び3に示す量を配合し、最終コンバウンドを得た。

架橋剤配合

最後に、ゴム用2本ロールで上記最終コンバウンドに付加反応制御剤と付加反応架橋剤を配合して硬化可能なフッ素ゴム組成物を得た。

組成物物性評価方法

得られた硬化可能なフッ素ゴム組成物をゴム用75トンプレスにて150°C, 10分間の条件で2mm厚のゴム

シートを作成した後に200°C、4時間のポストキュアを行った。このシートをJISゴム評価方法に従い物性測定（硬度、伸び、引張り強度）を行った。

表面潤滑性評価

上記で得られたシートをポストキュア終了後24時間*

*放置してから表面性測定機（ポリレコーダーHEIDO N、新東科学株式会社製）を用いて摩擦係数を測定し、オイルのブリードに起因する表面潤滑性を評価した。

【0090】

【表1】

配合	添加剤	配合部数
ベース組成物配合	ポリマー	100
	プレキュア架橋剤	1.8
	触媒	0.2
	補強性フィラー	35
	表面処理剤	6
	耐熱性向上剤	1
オイル配合	各種オイル	変量
架橋剤配合	架橋剤	0.2
	制御剤	1.3

【0091】[実施例1～4]バーフロロポリエーテル構造を有し、ポリマーに溶解することのないオイル1を変量し、ベース組成物に添加して上記の方法でゴム組成物を作製し、このゴム組成物を上記の方法でゴム物性及び表面特性を評価したところ、良好な結果を得た。オイルの添加量及び評価結果を表2に示す。また、この時、ゴム成型シートの表面にオイルのブリードが目視で観察できた。

【0092】[実施例5]実施例3と同様な添加部数でオイル2の添加効果を実施例3と同様にしてゴム物性及び表面特性を評価して確認したところ、実施例3には多少劣るものの比較例4のオイル未添加に比較して摩擦係数の小さい表面特性を有するゴムシートが得られた。このときのオイルブリードは実施例3に比較して少なかつた。オイルの添加量及び評価結果を表2に示す。

【0093】[比較例1、2]実施例3と同様な添加部数で実施例に類似のバーフロロポリエーテル構造を有するオイル3及び4を添加して、この添加効果を実施例3

20 と同様にしてゴム物性及び表面特性を評価して確認したが、このオイルはポリマーに溶解してしまうことから表面にブリードすることなく、表面特性の改善は僅かであった。オイルの添加量及び評価結果を表3に示す。

【0094】[比較例3]実施例3と同様な添加部数でオイル5の添加効果を実施例3と同様にしてゴム物性及び表面特性を評価して確認したところ、ポリマー構造が全く異なるシリコーン系オイルであるためポリマーへの溶解はないが、ポリマーとの親和性も全くないために表面にオイルが移動することができず、ブリードは発生しなかった。オイルの添加量及び評価結果を表3に示す。

30 【0095】[比較例4]オイルを添加する前の組成物について実施例と同様な評価を行ったところ、オイルを添加する前の組成物は摩擦係数が大きく、多少の表面粘着性を有するものであった。この評価結果を表3に示す。

【0096】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(添加オイル)					
オイル種	オイル1	オイル1	オイル1	オイル1	オイル2
粘度(cSt)	600	600	600	600	1500
ポリマーとの混合	分離	分離	分離	分離	分離
オイル添加量 (ポリマー100に対する添加量)	3	5	8	12	8
(ゴム物性)					
硬度(JIS A)	71	70	66	65	70
引っ張り強度(MPa)	12.1	11.7	12.0	11.1	11.8
伸び(%)	300	320	350	360	320
引裂強度(kN/m)	21	22	21	22	23
(表面特性)					
摩擦係数	0.8	0.3	0.2	0.1	0.8

[0097]

[表3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(添加オイル)				
オイル種	オイル3	オイル4	オイル5	なし
粘度(cSt)	470	180	1000	-
ポリマーとの混合	溶解	溶解	分離	-
オイル添加量 (ポリマー100に対する添加量)	8	8	8	-
(ゴム物性)				
硬度(JIS A)	69	64	68	71
引っ張り強度(MPa)	10.4	12.0	10.0	11.2
伸び(%)	340	360	340	300
引裂強度(kN/m)	20	21	20	23
(表面特性)				
摩擦係数	1.1	1.2	1.1	1.4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.:

C 08 L 71/02
83/05

識別記号

F I

C 08 L 71/02
83/05

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 CH023 CH051 CH052 CP044
DA016 DA038 DE078 DE088
DE096 DE098 DE108 DE116
DE118 DE136 DE148 DE158
DE236 DJ016 DJ036 DL006
EK037 EK047 EK057 EK067
FA046 FB096 FD144 FD147
GJ02